



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 432 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93115272.2**

(51) Int. Cl.⁵: **C01F 7/02**

(22) Anmeldetag: **22.09.93**

(30) Priorität: **23.09.92 DE 4231874**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

(34) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB

(71) Anmelder: **MARTINSWERK G.m.b.H., für
chemische und metallurgische Produktion
Kölner Strasse 110
D-50127 Bergheim(DE)**

(72) Erfinder: **Brown, Neil, Dr.
Bussard-Strasse 37
D-50127 Bergheim/Erft(DE)
Erfinder: van Peij, Detlef
Am Pützbach 11
D-50181 Bedburg(DE)**

(74) Vertreter: **Weinhold, Peter, Dr.
Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik
Dipl.-Ing. G. Dannenberg
Dr. P. Weinhold
Dr. D. Gudel
Dipl.-Ing. S. Schubert
Dr. P.
Barz
Siegfriedstrasse 8
D-80803 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids Al(OH)3 mit abgerundeter Kornoberfläche.**

(57) Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids mit abgerundeter Kornoberfläche beschrieben, worin eine aus dem Bayer-Prozess stammende Lauge bestimmter Zusammensetzung mit einem Aluminiumhydroxid mit bestimmter Kornverteilung angeimpft und ausgerührt wird. Das nach dem neuen Prozess erhaltene Aluminiumhydroxid ist besonders geeignet für die Flammfestausstattung von Kunststoffen.

EP 0 589 432 A1

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids (Al(OH)_3) mit abgerundeter Kornoberfläche sowie flammgeschützte Kunststoffmassen, welche Al(OH)_3 als Füllstoff enthalten.

Aluminiumhydroxid ist ein seit langem bekannter Füllstoff zur Flammfestaurüstung von polymeren Werkstoffen. Hauptsächlich wird das aus dem Bayer-Prozess anfallende Al(OH)_3 direkt oder gegebenenfalls nach einem Mahlvorgang als Füllstoff eingesetzt. Die Kornoberflächen dieser Hydroxide sind aber sehr unregelmässig, scharfkantig und zerklüftet und bewirken dadurch eine rauhe Oberfläche bei den entsprechend ausgerüsteten Kunststoffformkörpern.

Bei der Einarbeitung von gemahlenem Bayer- Al(OH)_3 in Kunststoff beobachtete man auch unvorhersehbare Viskositätsschwankungen, die erhebliche Probleme bei der Fertigung aufwarfen.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, hat man darauf versucht, die Oberfläche der Al(OH)_3 -Teilchen mit Silanen zu beschichten (DE-PS 27 43 682).

Neben dem zusätzlichen Aufwand und den zusätzlichen Kosten, die durch die separate Beschichtung entstehen, sind die Verarbeitungseigenschaften des solcherart behandelten Al(OH)_3 nach wie vor unbefriedigend.

Gemäss EP-PS 011 667 wurde dann versucht, das aus dem Bayer-Prozess resultierende Al(OH)_3 , welches als Agglomerat von Einzelkristallen vorliegt, in eine erhitzte an Aluminium untersättigte Bayer-Lauge zu überführen und über 1 bis 25 h zu röhren, worauf der Feststoff abgetrennt wird. Die ursprünglichen Agglomerate werden durch diese Behandlung an ihren Korngrenzen getrennt. Die einzelnen Primärkristalle erfahren dadurch eine Ab rundung. Das resultierende abgerundete Al(OH)_3 weist zudem praktisch keinen Feinkornanteil auf. Dieses Al(OH)_3 zeigt ein sehr gutes Viskositätsverhalten im Kunststoff, die resultierenden Oberflächen der gefüllten Kunststoffformkörper sind zudem glatt.

Ein beträchtlicher Nachteil besteht bei diesem Verfahren aber darin, dass im ursprünglichen Bayer- Al(OH)_3 eingeschlossene Verunreinigungen sich auf dem resultierenden Al(OH)_3 niederschlagen, was bei der Anwendung in ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) zu Verfärbungen führt.

Gemäss EP-A 407 595 wurde vorgeschlagen, die aus dem Bayer-Prozess stammenden Al(OH)_3 -Aggregate physikalisch, z.B. durch Zentrifugieren oder durch Mahlen in einer Kugelmühle, zu disagglomerieren.

Durch die physikalische Behandlung treten aber Verletzungen der Kornoberflächen auf, die sich nachteilig auf die Verarbeitungseigenschaften im Kunststoff auswirken. Ausserdem ist eine solche

Behandlung mit einem erheblichen Aufwand verbunden.

Die Aufgabe bestand folglich darin, ein Verfahren zu entwickeln, das diese Nachteile der bekannten Verfahren ausschliesst und mit dem man in der Lage ist, ein Al(OH)_3 mit abgerundeter Oberfläche zur Verfügung zu stellen, das ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften im Kunststoff aufweist.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem Verfahren nach Anspruch 1.

Um das im erfundungsgemässen Verfahren eingesetzte Al(OH)_3 zu erhalten, wird ein aus dem Bayer-Prozess stammendes Al(OH)_3 auf fachmännisch übliche Weise, z.B. in einer Kugelmühle, aufgemahlen und mit einer geeigneten Siebvorrichtung klassiert.

Dieses Bayer- Al(OH)_3 liegt ursprünglich als Agglomerat mit einer Teilchengrösse im 50%-Bereich d_{50} von 30 μm bis 100 μm , üblicherweise von 50 bis 70 μm , vor. Entsprechend weisen die Primärkristalle eine Teilchengrösse im 50%-Bereich d_{5c} von 2 bis 25 μm , zweckmässig von 5 bis 25 μm , auf. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt zweckmässig zwischen 0,1 m^2/g und 0,5 m^2/g , woraus sich eine Oberflächenrauhigkeit von 2 bis 6 ergibt (ausgedrückt als Quotient der gemessenen spezifischen Oberfläche nach BET und der berechneten Oberfläche unter Annahme der idealen Kugelform der Partikel).

Die Mahlung und Klassierung des Bayer- Al(OH)_3 wird so durchgeführt, dass ein Al(OH)_3 mit folgenden Spezifikationen resultiert:

Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{5c} von 5 μm bis 25 μm ,

Korndurchmesser im 10%-Bereich d_{10} von 1,0 μm bis 4,5 μm ,

Korndurchmesser im 90%-Bereich d_{90} von 10 μm bis 50 μm ,

Spezifische Oberfläche nach BET 1 m^2/g bis 3 m^2/g ,

Oberflächenrauhigkeit von 2 bis 6.

Mit diesem gemahlenen und klassierten Al(OH)_3 wird erfundungsgemäss eine aus dem Bayer-Verfahren gewonnene Lauge, welche ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,0 bis 2,3 aufweist, angeimpft.

Eine Lauge mit geeigneter Zusammensetzung kann beispielsweise dadurch erhalten werden, dass man eine aus dem Bayer-Prozess stammende Klarlauge (K-Lauge) von ca. 95 °C, welche einen Na_2O -Gehalt von ca. 140 g/l und einen Al_2O_3 -Gehalt von 150 g/l aufweist, mit einer nach der Auskristallisation des Al(OH)_3 erhaltenen sogenannten P-Lauge von z.B. 45 °C, welche einen Na_2O -Gehalt von ca. 150 g/l und einen Al_2O_3 -Gehalt von ca. 85 g/l aufweist, zu gleichen Teilen mischt.

Abhängig von dem jeweiligen Mischverhältnis hat die gewonnene Lauge eine Temperatur von

45 °C bis 95 °C.

Vorzugsweise wird das Impfmateriale bei einer Temperatur der Lauge von 60 bis 75 °C zugegeben.

Die Menge an Impfmateriale hängt von der gewünschten Kornverteilung im gewünschten Produkt ab.

Zweckmäßig wird das Impfmateriale in einer Menge von 25 bis 500 g/l, vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 150 g/l,eingesetzt.

Nach Zugabe des Impfmateriale wird die Suspension ausgerührt, wobei dies bei konstanter Temperatur, durch regelmässige Abkühlung oder durch Abkühlung nach einem bestimmten Temperaturprofil erfolgen kann.

Zweckmäßig erfolgt das Ausröhren solange,bis sich ein Molverhältnis Na₂O zu Al₂O₃ von 2,6 bis 3,1 eingestellt hat. In der Regel dauert dieser Vorgang 24 h bis 60 h.

Die nach dem Ausröhren erhaltene Suspension wird auf fachmännisch übliche Weise filtriert.

Das resultierende Al(OH)₃ zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Korndurchmesser im 50%-Bereich d₅₀ von 5 µm bis 25 µm,

Korndurchmesser im 10%-Bereich d₁₀ von 1,0 µm bis 4,5 µm,

Korndurchmesser im 90%-Bereich d₉₀ von 10 µm bis 50 µm,

Spezifische Oberfläche nach BET von 0,3 m²/g bis 1,3 m²/g,

Oberflächenrauhigkeit von 1,1 bis 1,5.

Dieses nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Al(OH)₃ kann aufgrund seines ausgezeichneten Viskositätsverhaltens problemlos in Kunststoffe, vorzugsweise in Duroplaste, wie z.B. in ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), eingearbeitet werden. Es können damit ausserordentlich hohe Füllgrade bei sehr gutem Eigenschaftsprofil der gefüllten Kunststoffe erreicht werden. Die Oberfläche entsprechend hergestellter Formkörper ist glatt. Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

Beispiel 1

In einem Rührwerkszersetzer (8 m³ Kapazität) wurden P-Lauge von 45 °C mit einem Na₂O-Gehalt von 145 g/l und einem Al₂O₃-Gehalt von 88 g/l mit K-Lauge von 75 °C mit einem Na₂O-Gehalt von 139 g/l und einem Al₂O₃-Gehalt von 155 g/l vermischt , wobei 5 m³ einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na₂O zu Al₂O₃ von 2,01 resultierten.Diese Mischlauge wurde auf ≈ 70 °C erhitzt und mit 50 kg/m³ eines gemahlenen Bayer-Al(OH)₃ mit d₅₀ 9 - 13 µm, d₁₀ 1,5 µm, d₉₀ 19 µm und einer spez. Oberfläche nach BET von 2,21 m²/g als Impfstoff versetzt. Die sich dabei einstellende Temperatur betrug 67 °C.

Der Ausrührprozess wurde nun nach folgendem Temperaturprofil gefahren: von 67 °C auf 60 °C in 12 h gekühlt, danach 36 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na₂O zu Al₂O₃ von 2,96 ein, welches einer Al₂O₃-Ausbeute von 37 kg/m³ entspricht. Die Gesamtproduktausbeute dieses Ausrührprozesses (inklusive der Impfstoffmenge) betrug 540 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über einen Bandfilter (≈ 15 m² Filterfläche) filtriert und das Feucht-Aluminiumhydroxid über einen Kontaktrockner getrocknet.

Das resultierende Al(OH)₃ wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von 8,7 µm, im 10% Bereich von 1,6 µm, im 90% Bereich von 19 µm,eine spezifische Oberfläche nach BET von 1,18 m²/g und eine Oberflächenrauhigkeit von 1,31 auf.

Die Viskosität des a) Ausgangsproduktes, b) des erfindungsgemäss nach Beispiel 1 erhaltenen Al(OH)₃ und c) des gemäss dem Verfahren der EP-PS 011 667 erhaltenen Produktes (Apyral 4 der Vereinigten Aluminium Werke) als Vergleich, wurden in einem Acrylharz (Modar 826 HT, ICI Acrylix) getestet.

Messbedingungen:

170 Teile Al(OH)₃ pro 100 Teile Harz, Brookfield HBT Viskosimeter, Spindel 2, 50 rpm, 20 °C

Resultat:

a) 4000 mPaS

b) 2400 mPaS (Erfundung)

c) 2600 mPaS (Vergleich)

Der Vergleich des Weissegrads zwischen Produkt b) und c), gemessen nach DIN 53163 (Erepho, 475 nm, Standard BaSO₄) zeigt für

b) 91,0% (Erfundung)

c) 86,2% (Vergleich)

Beispiel 2

In einem Rührwerkszersetzer (8 m³ Kapazität) wurden P-Lauge von 48 °C mit einem Na₂O-Gehalt von 152 g/l und einem Al₂O₃-Gehalt von 78 g/l mit K-Lauge von 82 °C mit einem Na₂O-Gehalt von 144 g/l und einem Al₂O₃-Gehalt von 164 g/l vermischt, wobei 5 m³ einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na₂O zu Al₂O₃ von 2,02 resultierten.Diese Mischlauge wurde auf ≈ 63 °C erhitzt und mit 150 kg/m³ eines gemahlenen Bayer-Al(OH)₃, d₅₀ 9 - 13 µm, d₁₀ 15 µm, d₉₀ 19 µm und einer spez. Oberfläche nach BET von 2,21 m²/g,als Impfstoff versetzt, wobei die sich dabei einstellende Temperatur 60 °C betrug.

Der Ausrührprozess wurde bei gleichbleibender Temperatur von 60 °C während 48 h gefahren.

Nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na₂O zu Al₂O₃ von 3,1 ein, welches einer Al₂O₃-Ausbeute von 37 kg/m³ entspricht. Die Gesamtproduktausbeute dieses Ausrührprozesses (in-

klusive der Impfstoffmenge) betrug 1063 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über einen Bandfilter ($\approx 15 \text{ m}^2$ Filterfläche) filtriert und das Feucht-Aluminiumhydroxid über einen Kontaktrockner getrocknet.

Das resultierende Al(OH)_3 wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von $6,8 \mu\text{m}$, im 10% Bereich von $1,5 \mu\text{m}$, im 90% Bereich von $15 \mu\text{m}$, eine spezifische Oberfläche nach BET von $1,21 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Oberflächenrauhigkeit von 1,2 auf.

Entsprechend Beispiel 1 wurde die Viskosität gemessen.

Resultat:

- a) 4000 mPaS
- b) 1600 mPaS (Erfindung)
- c) 2600 mPas (Vergleich)

Beispiel 3

In einem Labor-Rührwerkszersetzer (10 l Kapazität) wurden P-Lauge von 42°C mit einem Na_2O -Gehalt von 148 g/l und einem Al_2O_3 Gehalt von 101 g/l mit K-Lauge von 79°C mit einem Na_2O -Gehalt von 138 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 154 g/l vermischt, wobei 8 l einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,04 resultierten. Diese Mischlauge wurde auf ca. 70°C erhitzt und mit 100 g/l eines gemahlenen Bayer- Al(OH)_3 mit d_{50} 8,26 μm , d_{10} 1,41 μm , d_{90} 19,8 μm , einer spez. Oberfläche nach BET von $2,03 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Oberflächenrauhigkeit von 2,44, als Impfstoff versetzt, wobei die sich einstellende Temperatur 67°C betrug. Der Ausrührprozess wurde nach folgendem Temperaturprofil gefahren: auf 60°C in 24 h gekühlt, danach 26 h bei dieser Temperatur gerührt; nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,78 ein, welches einer Al_2O_3 -Ausbeute von $33,5 \text{ kg/m}^3$ entspricht. Die Gesamtproduktausbeute (inklusive der Impfstoffmenge) betrug 1,21 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über eine Laborutsche (ca. 500 cm^2) filtriert und in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Das resultierende Al(OH)_3 wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von $8,14 \mu\text{m}$, im 10% Bereich von $1,6 \mu\text{m}$, im 90% Bereich von $19,6 \mu\text{m}$, eine spez. Oberfläche nach BET von $0,89 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Oberflächenrauhigkeit von 1,21 auf.

Die Viskosität des Ausgangsproduktes a) und des b) gemäß Beispiel 3 erhaltenen Produktes wurde in einem ungesättigten Polyesterharz (Synolite W20, DSM) getestet.

Messbedingungen:

175 Teile Al(OH)_3 pro 100 Teile Harz, Brookfield HBT Viskosimeter, Spindel 3, 5 rpm, 23°C .

Resultat:

- a) 141,6 PaS

b) 57,3 PaS

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids Al(OH)_3 mit abgerundeter Kornoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass eine aus dem Bayer-Prozess gewonnene Lauge, welche ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,0 bis 2,3 aufweist, mit einem Aluminiumhydroxid, welches einen Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von 5 μm bis 25 μm , im 90%-Bereich d_{90} von 10 μm bis 50 μm , im 10%-Bereich d_{10} von 1,0 μm bis 4,5 μm , aufweist, angeimpft und danach ausgerührt wird, und anschliessend der erhaltene Feststoff abfiltriert wird.
- 10 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Impfung eingesetzte Aluminiumhydroxid durch Mahlung und anschliessende Klassierung eines aus dem Bayer-Prozess stammenden Aluminiumhydroxids, welches einen Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von 30 μm bis 100 μm aufweist, und aus Primärkristallen, welche einen Korndurchmesser im 50%-Bereich von 5 bis 25 μm aufweisen, besteht, erhalten wird.
- 15 3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur der Lauge zwischen 60°C und 75°C das Impfmaterial zugegeben wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Impfmaterial in einer Menge von 25 bis 500 g/l zugegeben wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Animpfung das Ausrütteln so lange erfolgt, bis sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,6 bis 3,1 eingestellt hat.
- 30 6. Aluminiumhydroxid mit abgerundeter Kornoberfläche mit einem Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von 5 μm bis 25 μm , im 90%-Bereich d_{90} von 10 μm bis 50 μm und im 10%-Bereich d_{10} von 1,0 μm bis 4,5 μm , einer BET-Oberfläche von $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Oberflächenrauhigkeitskoeffizient von 1,1 bis 1,5, hergestellt nach einem Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5.
- 35 7. Kunststoffmasse, Formmasse oder Formkörper auf Basis polymerer Stoffe, enthaltend Aluminiumhydroxid mit abgerundeter Kornoberfläche

gemäss Anspruch 6.

8. Verwendung eines Aluminiumhydroxids ge-
mäss Patentanspruch 6 als flammhemmender
Füllstoff in Polymeren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 5272

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 011 667 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) * Ansprüche 1-2 *	1,6	C01F7/02
A,D	EP-A-0 407 595 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,8 *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 14 JANUAR 1994	Prüfer CLEMENT J-P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründe angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nischischrifliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			